

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES



PATENTAMT

10

Offenlegungsschrift 2 330 956

11

Aktenzeichen: P 23 30 956.0

12

Anmeldetag: 18. Juni 1973

13

Offenlegungstag: 10. Januar 1974

Ausstellungsriorität: —

30 Unionspriorität

32 Datum: 20. Juni 1972

33 Land: Luxemburg

31 Aktenzeichen: 65552

54 Bezeichnung: Kationische gepfropfte und vernetzte Mischpolymerisate, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung in kosmetischen Zubereitungen

61 Zusatz zu: —

62 Ausscheidung aus: —

71 Anmelder: L'Oreal, Paris

Vertreter gem. § 16 PatG: Berg, W.J., Dipl.-Chem. Dr.rer. nat.; Stafp, O., Dipl.-Ing.; Schwabe, H.-G., Dipl.-Ing.; Sandmair, K., Dipl.-Chem. Dr.jur. Dr.rer.nat.; Pat.-Anwälte, 8000 München

72 Als Erfinder benannt: Papantoniou, Christos, Epinay-sur-Seine (Frankreich)

DPI 2 330 956

BEST AVAILABLE COPY

DR. BERG DIPL.-ING. STAPP
PATENTANWÄLTE
8. MÜNCHEN 80, MAUERKIRCHERSTR. 45

2330956

Dr. Berg Dipl.-Ing. Stapp, 8 München 80, Mauerkirchenstraße 45

Ihr Zeichen

Ihr Schreiben

Unser Zeichen

Datum

18. Juni 1973

Anwaltsakte 24 022

Be/Sch

L'OREAL

Paris / Frankreich

"Kationische gepfropfte und vernetzte Mischpolymerisate, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung in kosmetischen Zubereitungen"

Erfinder: Christos PAPANTONIOU

Die vorliegende Erfindung betrifft neue kationische gepfropfte und vernetzte Mischpolymerisate, Verfahren zu ihrer Herstellung und kosmetische Zubereitungen, die diese Mischpolymerisate enthalten.

CJ/S.137A

-2-

309882/1111

Es wurde bereits vorgeschlagen, für kosmetische Zubereitungen, wie für Haarlacke und Wasserwellenlotionen verschiedene Arten von Polymerisaten, sei es Homo- oder Mischpolymerisate, zu verwenden.

Von diesen können erwähnt werden: Polyvinylpyrrolidon, die Mischpolymerisate, wie das Vinylpyrrolidon/Vinylacetat-mischpolymerisat, Mischpolymerisate von Vinylacetat mit einer ungesättigten Carbonsäure wie Crotonsäure, die Mischpolymerisate aus der Polymerisation von Vinylacetat, Crotonsäure und einem Acryl-, Methacrylester oder einem Alkylvinyläther, die Mischpolymerisate aus der Mischpolymerisation von Vinylacetat, Crotonsäure und einem Vinylester einer Säure mit langer Kohlenstoffkette oder weiterhin eines Allylesters oder Methallylesters einer Säure mit langer Kohlenstoffkette, die Mischpolymerisate aus der Mischpolymerisation eines Esters eines ungesättigten Alkohols und einer gesättigten Carbonsäure mit kurzer Kohlenstoffkette, einer ungesättigten Säure mit kurzer Kohlenstoffkette oder wenigstens einem Ester eines gesättigten Alkohols mit langer Kohlenstoffkette und einer ungesättigten Säure mit kurzer Kohlenstoffkette und die Mischpolymerisate aus der Polymerisation von wenigstens einem ungesättigten Ester und wenigstens einer ungesättigten Säure.

Diese Mischpolymerisate, von denen bestimmte eine sehr weitgehende Verwendung gefunden haben, weisen tatsächlich eine

gute Affinität zu dem Keratin der Haare, auf, haben aber insgesamt keine kosmetischen Eigenschaften, die man für ausgezeichnete Haarlacke und Wasserwellenlotionen fordert.

Es wurde nunmehr überraschend gefunden, daß es möglich ist, ausgezeichnete kosmetische Zubereitungen und im besonderen Wasserwellenlotionen oder Lacke zu erhalten, wenn man bestimmte Arten von Mischpolymerisaten verwendet, wobei diese Mischpolymerisate die besondere Eigenschaft aufweisen, daß sie gleichzeitig kationisch, gepfropft und vernetzt sind.

Die vorliegende Erfindung betrifft daher Mischpolymerisate, durch die man neuartige kosmetische Zubereitungen erhalten kann, die in ihrer Qualität den bisher bekannten wesentlich überlegen sind.

Die nach der Erfindung verwendbaren Mischpolymerisate ermöglichen die Herstellung kosmetischer Zubereitungen, wie Haarlacke oder Wasserwellenlotionen, die bei Gebrauch Filme mit ausgezeichneter Lackbindung bilden, die wesentlich den bereits bekannten Harzen überlegen sind. Es ergibt sich daraus, daß die kosmetischen Zubereitungen nach der Erfindung ausgezeichnete Ergebnisse liefern.

Die nach der Erfindung verwendbaren Mischpolymerisate verleihen in gleicher Weise den Lacken und Wasserwellenlotionen weitere, besonders interessante Eigenschaften. Man erhält mit ihnen Filme mit einem Glanz, der wesentlich dem

überlegen ist, den man mit den bisher häufig verwendeten Mischpolymerisaten erreichen konnte.

Im übrigen weisen die Mischpolymerisate eine sehr große Affinität zu Haaren auf, was den doppelten Vorteil hat, daß sie der Frisur einen besseren Halt verleihen, da die Mischpolymerisate der Erfindung in den Wasserwellenlotionen vorliegen und daß sie die Frisur (das Kämmen) des Haares ermöglichen, ohne daß der Polymerisatfilm wesentlich zerstört wird. Es ist bekannt, daß wenn man Harze der bisher bekannten Art verwendet, das Kämmen die quasi gesamte Entfernung dieser Harze zur Folge hat, die in Form eines weißen Pulvers abfallen. Im Gegensatz dazu ist bei den kosmetischen Zubereitungen der Erfindung das Kämmen bzw. Frisieren möglich, während die Mischpolymerisatfilme trotzdem leicht durch Bürsten oder Waschen mit Hilfe eines herkömmlichen Schampoos entfernt werden können.

Die vorliegende Erfindung betrifft demgemäß eine kosmetische Zubereitung, die, gemischt in einem geeigneten kosmetischen Träger, wenigstens ein gepropftes und vernetztes Mischpolymerisat enthält, wobei man dieses Mischpolymerisat erhält durch die Mischpolymerisation von

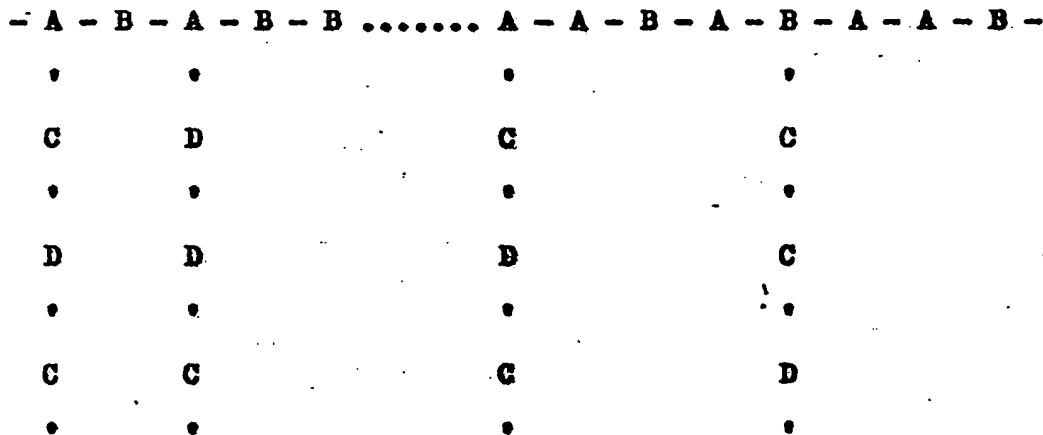
- a) wenigstens einem nicht ionischen Monomeren,
- b) wenigstens einem ionischen Monomeren oder N-Vinylpyrrolidon,
- c) Polyäthylenglycol und

d) einem Vernetzungsmittel, nämlich Äthylenglycoldimethacrylat, Diallylphthalaten, Divinylbenzolen, Tetraallyloxyäthan und/oder Polyallylsaccharosen mit 2 bis 5 Allylgruppen pro Mol Saccharose.

Unter einem "gepfropften und vernetzten Mischpolymerisat" sind Mischpolymerisate zu verstehen, die auf ihrer Stammkette Verzweigungen oder Aufpfropfungen aufweisen, wobei diese selbst untereinander intermediär durch ein Vernetzungsmittel verbunden sind.

Es folgert daraus, daß diese gepfropften und vernetzten Mischpolymerisate ein ziemlich dichtes Verzweigungsnetz aufweisen, das größtenteil von dem Grad der Ungesättigkeit des Vernetzungsmittels abhängt.

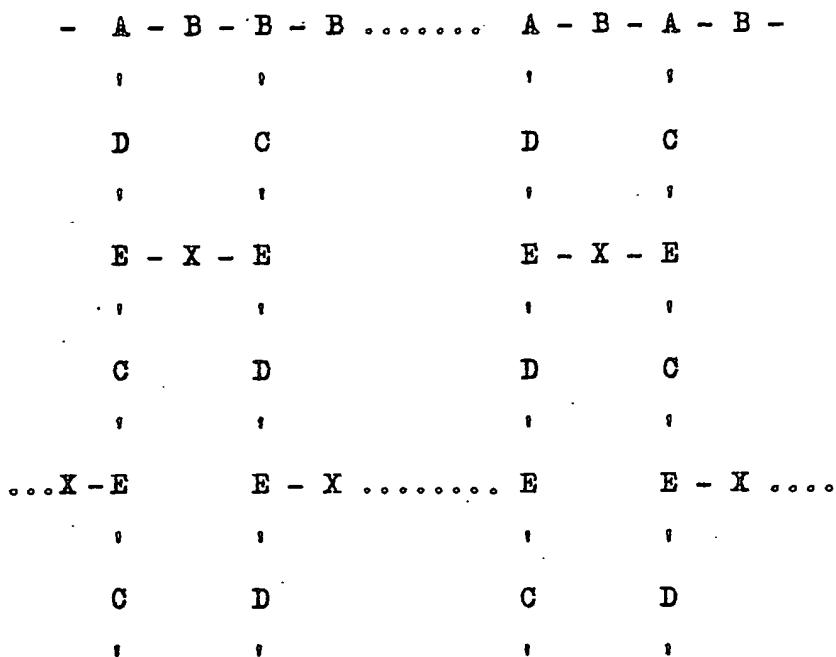
Die Pfropfmischpolymerisate sind bekannte Polymerisate, die schematisch wie folgt dargestellt werden können:



Figur 1

Die Stammkette - A - B - A - B - B ... A - A - B - A - B ... ist das "Rückgrat" des Ppropfmischpolymerisates und die beiden Ketten - C - C ... D - C - sind die Aufpropfungen.

Die gepropften und vernetzten Mischpolymerisate können auch schematisch wie folgt dargestellt werden:



Figur 2

Wobei die Hauptkette oder das "Rückgrat" - A - B - B - B ... A - B - A - B - mit dem des Ppropfmischpolymerisats ebenso wie die Aufpropfungen identisch ist. In jedem Fall sind in den gepropften und vernetzten Mischpolymerisaten die Ketten

- E - X - E - die die verschiedenen Aufpfropfungen und/oder die verschiedenen "Rückgrate" bzw. Stammketten der Polymerisate untereinander verbinden, dazwischen liegend angeordnet.

Die Ketten E - X - E stammen von dem Vernetzungsmittel, das, wenn es zwei Ungesättigtheiten wie in Figur 2 aufweist, Vernetzungen mit zweidimensionaler Anlagerung bildet.

Das Vernetzungsmittel kann in gleicher Weise mehrere Ungesättigtheiten aufweisen und in diesem Falle sind die Anlagerungsvernetzungen dreidimensional oder mehr-dimensional.

Der Grad der Ungesättigtheit der Vernetzungsmittel kann mindestens 2 und im Falle der Polyallylsaccharosen gleich 5 sein.

Nach der Erfindung können die nicht ionischen Monomeren sehr verschiedener Art sein und es seien von diesen hier im besonderen die nachfolgenden erwähnt: Vinylacetat, Vinylstearat, Vinyllaurat, Vinylpropionat, Allylstearat, Allyllaurat, Diäthylmaleat, Allylacetat, Methylmethacrylat, Cetylvinyläther, Stearylvinyläther und Hexen-1.

Die ionischen Monomeren können ebenso sehr verschiedener Art sein und von diesen seien im besonderen erwähnt: die Crotonsäure, Allyloxyessigsäure, Vinylsäure, Maleinsäure, Acrylsäure und Methacrylsäure.

Das Vorpolymerisat, auf das die Ppropfung bewirkt wird, ist,

wie oben angegeben, Polyäthylenglycol, dessen Molekulargewicht im allgemeinen zwischen 200 und mehreren Millionen, aber vorzugsweise zwischen 300 und 30 000 liegt.

Die gepropften und vernetzten Mischpolymerivate nach der Erfindung werden vorzugsweise gebildet aus

- a) 5 bis 85 Gew.% aus wenigstens einem nicht ionischen Monomeren,
- b) 3 bis 80 Gew.% aus wenigstens einem ionischen Monomeren oder N-Vinylpyrroliden,
- c) 2 bis 50 Gew.%, aber vorzugsweise 5 bis 30 Gew.% Polyäthylenglycol und
- d) 0,01 bis 8 Gew.% Vernetzungsmittel, wobei der Prozentsatz des Vernetzungsmittels bezogen auf das Gesamtgewicht von a) + b) + c) angegeben ist.

Wenn man also 246 g Vinylacetat (82%), 24 g Crotonsäure (8%) und 30 g Polyäthylenglycol (10%) mischpolymerisiert, wird die Menge des Vernetzungsmittels zwischen 0,03 g (0,01%) und 24 g (8%) liegen.

Die, wie oben definierten, gepropften und vernetzten Mischpolymerivate haben ein Molekulargewicht zwischen 10 000 und 1 000 000, jedoch vorzugsweise zwischen 15 000 und 500 000.

Die kosmetischen Zubereitungen der Erfindung können sowohl

als Wasserwellenlotionen als auch in Form von Haarlacken vorliegen.

Die Wasserwellenlotionen der Erfindung liegen in Form wäßriger oder wäßrig-alkoholischer Lösungen vor, die 5 bis 70% Alkohol enthalten und eine Konzentration an gepropftem und vernetztem Mischpolymerisat zwischen 0,4 und 5% enthalten.

Die für die Herstellung solcher Wasserwellenlotionen im allgemeinen verwendeten Alkohole sind vorzugsweise niedere aliphatische Alkohole mit niedrigem Molekulargewicht, wie Äthanol oder Isopropanol.

Die Haarlacke der Erfindung erhält man dadurch, daß man in einem Alkohol wenigstens ein gepropftes und vernetztes Mischpolymerisat, wie oben definiert, in Lösung bringt, diese Lösung dann in einen Aerosolbehälter einbringt und mit einem unter Druck verflüssigten Treibgas mischt.

So kann man beispielsweise einen Aerosollack nach der Erfindung dadurch erhalten, daß man zu einem Gemisch aus 1/4 bis 1/3 wasserfreiem aliphatischem Alkohol, wie Äthanol oder Isopropanol, mit 3/4 bis 2/3 Treibgas oder bei einem Gemisch von verflüssigtem Treibgas, wie halogenierten Kohlenwasserstoffen des Trichlorfluormethan- oder Dichlordinfluormethantyps, 0,5 bis 4 Gew.% wenigstens ein gepropftes und vernetztes Mischpolymerisat zugibt.

Wenn in den Zubereitungen der Erfindung die gepropften und

vernetzten Mischpolymerisate freie Carbonsäurefunktionen aufweisen, können sie mit Hilfe einer Base in einem Verhältnis zwischen 50 und 100% der einer stöchiometrischen Neutralisation entsprechenden Menge neutralisiert werden. Es kann hierzu eine organische oder mineralische Base verwendet werden, wie Ammoniak, Monoäthanolamin, Diäthanolamin, Triäthanolamin, Isopropylamine, Morpholin, 2-Amino-2-methyl-1-propanol, 2-Amino-2-methyl-1.3-propandiol, usw.

Es ist darauf hinzuweisen, daß es möglich ist, den kosmetischen Zubereitungen der Erfindung Adjunktien zuzuführen, wie Weichmacher, Parfüme, Farbstoffe oder alle anderen herkömmlich im kosmetischen Bereich verwendeten Adjunktien.

Die vorliegende Erfindung betrifft in gleicher Weise ein Verfahren zum Legen von Wasserwellen, wozu man die Haare mit einer Lotion nach der Erfindung anfeuchtet, sie über Wasserwellenrollen mit einem Durchmesser von 15 bis 30 mm einrollt und die so eingerollten Haare trocknen läßt.

Die vorliegende Erfindung betrifft weiterhin neue gepfropfte und vernetzte Mischpolymerisate aus der Mischpolymerisation von

a) 5 bis 85 Gew.% wenigstens einem nicht ionischen Monomeren, wie Vinylacetat, Vinylstearat, Vinylaurat, Vinylpropionat, Allylstearat, Allyllaurat, Diäthylmaleat, Allylacetat, Methylmethacrylat, Cetylvinyläther, Stearylvinyläther und/ oder Hexen-1,

- b) wenigstens 3 bis 80 Gew.% wenigstens einem ionischen Monomeren, nämlich Crotonsäure, Allyloxyessigsäure, Vinyl-essigsäure, Maleinsäure, Acrylsäure und/oder Methacrylsäure oder N-Vinylpyrrolidon,
- c) 2 bis 50 Gew.%, aber vorzugsweise 5 bis 30 Gew.% Polyäthylenglycol und
- d) 0,01 bis 8% Vernetzungsmittel, nämlich Äthylenglycoldimethacrylat, Diallylphthalaten, Divinylbenzolen, Tetraallyloxyäthan und/oder Polyallylsaccharosen mit 2 bis 5 Allylgruppen pro Mol Saccharose, wobei der Prozentsatz des Vernetzungsmittels bezogen auf das Gesamtgewicht von a) + b) + c) ausgedrückt ist.

Die Eigenschaften (Molekulargewicht, Aufbau, usw.), die vorausgehend für die in den kosmetischen Zubereitungen der Erfindung verwendbaren gepropften und vernetzten Mischpolymerisaten angegeben wurden, sind in gleicher Weise für die gepropften und vernetzten Mischpolymerisate, wie soeben definiert, anwendbar.

Die vorliegende Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Herstellung von gepropften und vernetzten kationischen Mischpolymerisaten.

Die Polymerisationsreaktion kann nach den üblichen Verfahren durchgeführt werden, d.h. als Polymerisation in Masse, als Suspensions-, Emulsionspolymerisation oder als Lösungspoly-

merisation in einem Lösungsmittel. Vorzugsweise wird die Polymerisation entweder als Polymerisation in Masse oder als Suspensionspolymerisation durchgeführt.

Die verwendeten Polymerisationsinitiatoren sind im allgemeinen die klassischen Initiatoren der Radikalpolymerisation, wobei aber ihre Auswahl in erster Linie von den verschiedenen verwendeten Monomeren und dem Reaktionsmedium abhängt. Von den verschiedenen, nach der Erfindung verwendbaren Initiatoren kann man im besonderen die Peroxide wie Benzoylperoxid, Lauroylperoxid, Acetylperoxid, Benzoylhydroperoxid erwähnen; Katalysatoren, die bei Zerfall ein inertes Gas freisetzen, wie Azo-bisisobutyronitril, Oxidations-Reduktionskatalysatoren, wie Natriumpersulfat, Natriumsulfit und Wasserstoffperoxid. Die Konzentration des Initiators liegt im allgemeinen zwischen 0,2 und 15 und vorzugsweise zwischen 0,5 und 12 Gew.%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Reaktionspartner (Monomer, Polyäthylenglycol und Vernetzungsmittel).

Bei der Suspensionspolymerisation ist es wichtig, daß die verschiedenen Reaktionspartner nicht mit Wasser oder der inerten Flüssigkeit, die zur Durchführung der Polymerisation verwendet wird, mischbar sind. Wenn man demgemäß Wasser als Suspensionsmedium verwendet, ist es wichtig, es mit einem Mineralsalz wie Natriumchlorid, zu sättigen, da Polyäthylenglycol in Wasser löslich ist. Wenn eines oder mehrere der

Monomeren in gleicher Weise in Wasser löslich ist (im Falle der Säuren) hat die Zugabe von Natriumchlorid die Wirkung, sie in Suspension zu bringen und es befindet sich demgemäß die Gesamtheit der Reaktionspartner dann in Tröpfchenform.

Die nach der vorliegenden Erfindung verwendeten Suspensionsmittel können solche sein, wie sie herkömmlicherweise verwendet werden, wie Hydroxyäthylcellulose, die unter dem Warenzeichen "Cellosize" bekannt ist, vernetzte Polyacrylsäure, die unter dem Warenzeichen "Carbopol" bekannt ist und Polyvinylalkohole, die unter dem Warenzeichen "Rhodoviol" bekannt sind.

Wenn die Polymerisation in Emulsion stattfindet, erfolgt die Reaktion in Gegenwart eines Emulgiermittels, wie beispielsweise Kaliumstearat, Kaliumpalmitat, Kaliumlaurat, Laurylchlorhydrat, usw.

Das Molekulargewicht der gepropften und vernetzten Mischpolymerivate kann dadurch gesteuert werden, daß man im Laufe der Polymerisation kleine Mengen (0,05 bis 0,4 Gew.-%), Reglersubstanz zur Kettenbildung einführt, wie beispielsweise Aldehyde, wie Butyraldehyd, oder chlorierte Substanzen, wie Chloroform, Bromoform, Tetrachlorkohlenstoff, Mercaptane, wie Laurylmercaptan, usw.

Um die Erfindung verständlicher zu machen, wird sie nun-

mehr ohne Einschränkung durch Herstellungsbeispiele der gepfropften und vernetzten Mischpolymerisate, sowie durch Beispiele von kosmetischen Zubereitungen auf der Basis dieser Polymerisate erläutert.

Beispiele für Herstellungsverfahren der Mischpolymerisate.

Beispiel 1

In einen 2 l Kolben mit mechanischem Rührwerk, Stickstoffzuführungsrohr, Thermometer und Kühler führt man 400 g einer wässrigen Lösung ein, die 104 g Natriumchlorid und 0,8 g Cellosize enthält. Dann führt man eine Lösung aus 246 g Vinylacetat, 24 g Crotonsäure, 30 g Polyäthylenglycol (Molekulargewicht = 20 000), 0,6 g tetra-Allyloxyäthan und 6 g 100%iges Benzoylperoxid ein. Nach der Zugabe erhitzt man unter Rühren und am Rückfluß etwa 8 Stunden. Nach dieser Zeit ist die Polymerisation beendet. Die erhaltenen Perlen wäscht man und gewinnt sie in der üblichen Weise.

Ausbeute : 85%

Säureindex: 53,8

Viskosität : (5%ige Lösung in DMF bei 35°C) : 7,73 cps.

Beispiel 2

In einen 1 l Kolben mit Rührwerk, Stickstoffeinführungsrohr, Thermometer und Kühler führt man 220 g wässrige Lösung ein, die 77 g Natriumchlorid und 0,44 g Cellosize enthält. Danach führt man eine Lösung aus 82 g Vinylacetat, 8 g Crotonsäure,

10 g Polyäthylenglycol (Molekulargewicht = 20 000), 15 g Diallylätther und 10 g azo-Bisisobutyronitril ein. Nach der Zugabe erhitzt man 24 Stunden lang auf 70°C. Nach dieser Zeit ist die Polymerisation beendet. Die erhaltenen Perlen wäscht man und gewinnt sie in der herkömmlichen Weise. Ausbeute: 82%.

Beispiel 3

Nach dem Verfahren von Beispiel 1 polymerisiert man:

- Vinylacetat	63 g
- N-Vinylpyrrolidon	27 g
- Polyäthylenglycol (Molekulargewicht 20 000)	10 g
- Tetraallyloxyäthan	0,1 g
- Azobis-isobutyronitril	4 g
- Natriumchlorid	152 g
- 0,06%ige Lösung von Cellosize in Wasser	400 g

Eigenschaften des erhaltenen Polymerisats:

Viskosität (5%ige Lösung in DMF bei 35°C: 2,71 cps)

Beispiel 4

Nach dem im Beispiel 1 beschriebenen Verfahren polymerisiert man:

- Vinylacetat	72 g
- Crotonsäure	8 g
- Polyäthylenglycol (Molekulargewicht 20 000)	20 g
- Tetraallyloxyäthan	0,2 g

- Benzoylperoxid	2 g
- 0,2%ige Lösung von Cellosize in Wasser	200 g
- Natriumchlorid	76 g

Eigenschaften des erhaltenen Polymerisats:

Säureindex: 57

Viskosität (5%ige Lösung in DMF bei 35°C): 6 cps.

Beispiel 5

Nach dem im Beispiel 1 beschriebenen Verfahren polymerisiert man:

- Vinylacetat	82 g
- Crotonsäure	8 g
- Polyäthylenglycol (Molgewicht 4000)	10 g
- Tetraallyloxyäthan	0,2 g
- 0,2%ige Lösung von Cellosize in Wasser	200 g
- Natriumchlorid	76 g
- Benzoylperoxid	2 g

Eigenschaften des erhaltenen Polymerisats:

Säureindex: 57,8

Viskosität (5%ige Lösung in DMF bei 35°C): 3,17 cps

Beispiel 6

Nach dem im Beispiel 1 beschriebenen Verfahren polymerisiert man:

- Vinylacetat	82 g
- Crotonsäure	8 g
- Polyäthylenglycol (Molgewicht 1500)	10 g
- Tetraallyloxyäthan	0,2 g

- 0,2%ige Lösung von Cellosize in Wasser	200 g
- Natriumchlorid	76 g
- Benzoylperoxid	2 g

Eigenschaften des erhaltenen Polymerisats:

Säureindex: 57,9

Viskosität (5%ige Lösung in DMF bei 35°C): 2,83 cps.

Beispiel 7

Nach dem im Beispiel 1 beschriebenen Verfahren polymerisiert man:

- Vinylacetat	70 g
- Crotonsäure	20 g
- Polyäthylenglycol (Molekulargewicht 20 000)	10 g
- Tetraallyloxyäthan	0,2 g
- Benzoylperoxid	2 g
- 0,4%ige Lösung von Cellosize in Wasser	200 g
- Natriumchlorid	76 g

Eigenschaften des erhaltenen Polymerisats:

Säureindex: 136

Viskosität (5%ige Lösung in DMF bei 35°C): 2,18 cps.

Beispiel 8

Nach dem Verfahren von Beispiel 1 polymerisiert man:

- Vinylacetat	85 g
- Crotonsäure	5 g
- Polyäthylenglycol (Molgewicht 40 000)	10 g
- Tetraallyloxyäthan	0,2 g
- Benzoylperoxid	2 g

- 0,2%ige Lösung von Cellosize in Wasser	200 g
- Natriumchlorid .	76 g

Eigenschaften des erhaltenen Polymerisats:

Säureindex: 39

Viskosität (5%ige Lösung in DMF bei 35°C): 5,15 cps.

Beispiel 9

Nach dem Verfahren von Beispiel 1 polymerisiert man:

- Vinylacetat	82 g
- Crotonsäure	8 g
- Polyäthylenglycol (Molgewicht 20 000)	10 g
- Diallylphthalat	0,2 g
- Benzoylperoxid	10 g
- 0,2%ige Lösung von Cellosize in Wasser	200 g
- Natriumchlorid	76 g

Eigenschaften des erhaltenen Polymerisats:

Säureindex: 57

Viskosität (5%ige Lösung in DMF bei 35°C): 3,34 cps.

Beispiel 10

Nach dem Verfahren von Beispiel 1 polymerisiert man:

- Vinylacetat	82 g
- Crotonsäure	8 g
- Polyäthylenglycol (Molgewicht 20 000)	10 g
- Diallylmelamin	0,2 g
- Azobis-isobutyronitril	2,2 g
- 0,2%ige Lösung von Cellosize in Wasser	200 g
- Natriumchlorid	76 g

Eigenschaften des erhaltenen Polymerisats:

Säureindex: 59

Viskosität (5%ige Lösung in DMF bei 35°C: 2,77 cps.

Beispiel 11

In einen 1 l Kolben mit mechanischem Rührwerk, Stickstoff-einführungsröhre und Kühler führt man 10 g Vinylstearat, 10 g Allyloxyessigsäure, 0,02 g Tetraallyloxyäthan, 10 g Polyäthylenglycol (Molekulargewicht 20 000) und 2 g Benzoylperoxid mit einer 100%igen Lösung in 70 g Vinylacetat ein.

Das Gemisch erhitzt man am Rückfluß, dann 8 Stunden bei 80°C.

Man erhält ein Polymerisat:

Säureindex: 31,4

Viskosität (2% Polymerisat, neutralisiert mit 2-Amino-2-methyl-1-propanol, in wäßrig-alkoholischer Lösung mit 50%igem Äthanol bei 34,6°C) : 3,5 cps.

Beispiel 12

Nach dem Verfahren von Beispiel 11 polymerisiert man:

- Vinylacetat	71 g
- Allylstearat	15 g
- Allyloxyessigsäure	4 g
- Polyäthylenglycol (Molekulargewicht 20 000)	10 g
- Tetraallyloxyäthan	0,2 g
- Benzoylperoxid	3 g

Eigenschaften des erhaltenen Polymerisats:

Säureindex: 25

Viskosität (2% Polymerisat, neutralisiert mit 2-Amino-2-methyl-1-propanol, in wäßrig-alkoholischer Lösung mit 50%igem Äthanol bei 34,6°C) : 2,84 cps.

Beispiel 13

Nach dem Verfahren von Beispiel 11 polymerisiert man:

- Vinylacetat	65 g
- Allylstearat	10 g
- Allyloxyessigsäure	5 g
- Polyäthylenglycol (Molgewicht 20 000)	20 g
- Tetraallylsaccharose	0,2 g
- Benzoylperoxid	3 g

Eigenschaften des erhaltenen Polymerisats:

Säureindex: 23

Viskosität (2% Polymerisat, neutralisiert mit 2-Amino-2-methyl-1-propanol, in wäßrig-alkoholischer Lösung mit 50%igem Äthanol bei 34,6°C): 3,18 cps.

Beispiel 14

Nach dem Beispiel 11 polymerisiert man:

- Vinylacetat	70 g
- Allylacetat	10 g
- Crotonsäure	10 g
- Polyäthylenglycol (Molgewicht 20 000)	10 g
- Tetraallyloxyäthan	0,2 g
- Benzoylperoxid	3 g

Eigenschaften des erhaltenen Polymerisats:

Säureindex: 91

Viskosität (5%ige Lösung in DMF bei 35°C: 3,73 cps

Viskosität (2% Polymerisat, neutralisiert mit 2-Amino-2-methyl-1-propanol, in wäßrig-alkoholischer Lösung mit 50%igem Äthanol bei 34,6°C): 3,63 cps.

Beispiel 15

Nach Beispiel 11 polymerisiert man:

- Vinylacetat	70 g
- Methylmethacrylat	10 g
- Crotonsäure	10 g
- Polyäthylenglycol (Molgewicht 20 000)	10 g
- Tetraallyloxyäthan	0,2 g
- Benzoyleperoxid	3 g

Eigenschaften des erhaltenen Polymerisats:

Säureindex: 57

Viskosität (2% Polymerisat, neutralisiert mit 2-Amino-2-methyl-1-propanol, in wäßrig-alkoholischer Lösung mit 50%igem Äthanol bei 34,6°C): 5,5 cps.

Beispiel 16

Nach Beispiel 11 polymerisiert man:

- Vinylacetat	80 g
- Vinylsäure	10 g
- Polyäthylenglycol (Molekulargewicht 20 000)	10 g
- Tetraallyloxyäthan	0,2 g
- Benzoyleperoxid	3 g

Eigenschaften des erhaltenen Polymerisats:

Säureindex: 63

Viskosität (2% des Polymerisats, neutralisiert mit 2-Amino-2-methyl-1-propanol, in wäßrig-alkoholischer Lösung mit 50%igem Äthanol bei 34,6°C): 2,83 cps.

Beispiel 17

Nach Beispiel 11 polymerisiert man:

- Vinylacetat	85 g
- Crotonsäure	5 g
- Polyäthylenglycol (Molgewicht 20 000)	10 g
- Tetraallyloxyäthan	0,2 g
- Benzoyleperoxid	2 g
- 0,2%ige Lösung von Cellosize in Wasser	200 g
- Natriumchlorid	76 g

Eigenschaften des erhaltenen Polymerisats:

Säureindex: 37

Viskosität (5%ige Lösung in DMF bei 35°C): 2,63 cps.

Beispiel 18

Nach Beispiel 11 polymerisiert man:

- Vinylpropionat	80 g
- Crotonsäure	10 g
- Polyäthylenglycol (Molgewicht 20 000)	10 g
- Tetraallyloxyäthan	0,2 g
- Benzoyleperoxid	2 g

Eigenschaften des erhaltenen Polymerisats:

Säureindex: 84

Viskosität (2% Polymerisat, neutralisiert mit 2-Amino-2-methyl-1-propanol, in wäßrig-alkoholischer Lösung mit 50%igem Äthanol bei 34,6°C): 3,53 cps.

Beispiel 19

Nach Beispiel 11 polymerisiert man:

- Vinylacetat	45 g
- Diäthylmaleat	35 g
- Crotonsäure	10 g
- Polyäthylenglycol (Molekulargewicht 20 000)	10 g
- Tetraallyloxyäthan	0,2 g
- Azobis-isobutyronitril	1,5 g

Eigenschaften des erhaltenen Polymerisats:

Säureindex: 67,3

Viskosität (2% Polymerisat, neutralisiert mit 2-Amino-2-methyl-1-propanol, in wäßrig-alkoholischer Lösung mit 50%igem Äthanol bei 34,6°C): 2,5 cps.

Beispiel 20

Nach Beispiel 11 polymerisiert man:

- Methylmethacrylat	80 g
- Acrylsäure	10 g
- Polyäthylenglycol (Molgewicht 20 000)	10 g
- Äthylenglycoldimethacrylat	0,02 g
- Azobis-isobutyronitril	1,5 g

Eigenschaften des erhaltenen Polymerisats:

Säureindex: 68,6

Viskosität (2% des Polymerisats, neutralisiert mit 2-Amino-2-methyl-1-propanol, in wäßrig alkoholischer Lösung mit 50%igem Äthanol bei 34,6°C): 2,5 cps.

sung mit 50%igem Äthanol bei 34,6°C): 5,7 cps.

Beispiel 21

Nach Beispiel 11 polymerisiert man:

- Hexen-1	30 g
- N-Vinylpyrrolidon	60 g
- Polyäthylenglycol (Molgewicht 20 000)	10 g
- Tetraallyloxyäthan	0,1 g
- Azobis-isobutyronitril	1,5 g

Eigenschaften des erhaltenen Polymerisats:

Viskosität (2% des Polymerisats, neutralisiert mit 2-Amino-2-methyl-1-propanol, in wäßrig-alkoholischer Lösung mit 50%igem Äthanol bei 34,6°C): 3 cps.

Beispiel 22

Nach Beispiel 11 polymerisiert man:

- Vinylacetat	70 g
- Cetylvinyläther	10 g
- Allyloxyessigsäure	10 g
- Polyäthylenglycol (Molgewicht 20 000)	10 g
- Tetraallyloxyäthan	0,01 g
- Azobis-isobutyronitril	1,75 g

Eigenschaften des erhaltenen Polymerisats:

Säureindex: 47

Viskosität (2% des Polymerisats, neutralisiert mit 2-Amino-2-methyl-1-propanol, in wäßrig-alkoholischer Lösung mit 50%igem Äthanol bei 34,6°C): 2,99 cps.

Beispiel 23

Nach Beispiel 11 polymerisiert man:

- Vinylacetat	70 g
- Stearylvinyläther	10 g
- Crotonsäure	10 g
- Polyäthylenglycol (Molgewicht 20 000)	10 g
- Tetraallyloxyäthan	0,01 g
- Azobis-isobutyronitril	1,75 g

Eigenschaften des erhaltenen Polymerisats:

Säureindex: 65

Viskosität (2% des Polymerisats, neutralisiert mit 2-Amino-2-methyl-1-propanol, in wäßrig-alkoholischer Lösung mit 50%igem Äthanol bei 34,6°C): 3,85 cps.

Beispiel 24

Nach Beispiel 11 polymerisiert man:

- Vinylacetat	70 g
- Vinyllaurat	10 g
- Crotonsäure	10 g
- Polyäthylenglycol (Molgewicht 20 000)	10 g
- Tetraallyloxyäthan	0,02 g
- Benzoylperoxid	2 g

Eigenschaften des erhaltenen Polymerisats:

Säureindex: 63

Viskosität (2% des Polymerisats, neutralisiert mit 2-Amino-2-methyl-1-propanol, in wäßrig-alkoholischer Lösung mit 50%igem Äthanol bei 34,6°C): 3,7 cps.

Beispiel 25

Nach Beispiel 11 polymerisiert man:

- Vinylacetat	70 g
- Allyllaurat	5 g
- Crotonsäure	10 g
- Polyäthylenglycol (Molgewicht 20 000)	15 g
- Tetraallyloxyäthan	0,2 g
- Benzoyleperoxid	3 g

Eigenschaften des erhaltenen Polymerisats:

Säureindex: 66

Viskosität (2% des Polymerisats, neutralisiert mit 2-Amino-2-methyl-1-propanol, in wässrig-alkoholischer Lösung mit 50%igem Äthanol bei 34,6°C): 3,1 cps.

Beispiele für Zubereitungen

Beispiel A

Man stellt nach der Erfindung einen Haarlack her, wozu man die folgenden Bestandteile mischt:

- Polymerisat, hergestellt nach Beispiel 4	8 g
- 2-Amino-2-methyl-1.3-propanoldiol, pH 7	
- Äthylalkohol q.s.p.	100 g

25 g dieser Lösung gibt man in eine Sprühflasche mit 45 g verflüssigtem Treibgas F₁₁ (Trichlorfluormethan) und 30 g F₁₂ (Dichlordifluormethan).

Nach Zerstäuben dieses Lacks auf dem Haar ist das Haar glänzend und es weist die Frisur eine ausgezeichnete Festig-

keit auf.

Dieser Lack ist vollständig durch Bürsten zu entfernen und es erfolgt selbst nach mehreren Anwendungen keine Ansammlung des Harzes auf den Haaren.

In diesem Beispiel kann das nach Beispiel 4 hergestellte Polymerisat vorteilhaft durch die gleiche Menge der Polymerisate der Beispiele 3, 6, 8, 12 und 18 ersetzt werden.

Beispiel B

Man stellt nach der Erfindung einen Haarlack durch Mischen der nachfolgenden Bestandteile her:

- Polymerisat nach Beispiel 7	6 g
- 2-Amino-2-methylpropanol $p_H = 8$	
- Äthylalkohol q.s.p.	100 g

25 g dieser Lösung gibt man in eine Sprühflasche mit 45 g F_{11} und 30 g F_{12} .

Man erhält auf diese Weise einen ausgezeichneten Lack, der der Frisur einen ausgezeichneten Halt gibt.

In diesem Beispiel kann das nach Beispiel 7 hergestellte Polymerisat vorteilhaft durch die gleiche Menge eines der anderen der nach den Beispielen 5, 9, 10, 22 und 23 hergestellten Polymerisate ersetzt werden.

Beispiel C

Man stellt nach der Erfindung einen Aerosollack für die Haare durch Mischen der folgenden Bestandteile her:

- Polymerisat, hergestellt nach Beispiel 14	8 g
- 2-Amino-2-methyl-1,3-propandiol, $p_H = 7$	
- Isopropylalkohol q.s.p.	100 g

25 g dieser Lösung konditioniert man in einer Sprühflasche mit 45 g F_{11} und 30 g F_{12} .

Man erhält auf diese Weise einen ausgezeichneten Lack, der dem Haar Glanz verleiht und nicht klebrig ist. Man stellt in gleicher Weise einen ausgezeichneten Halt der Frisur gegenüber Wettereinflüssen fest.

Beispiel D

Man stellt nach der Erfindung einen Sprühlack her, wozu man die nachfolgenden Bestandteile mischt:

- Polymerisat, hergestellt nach Beispiel 16	7 g
- 2-Amino-2-methyl-1-propanol, $p_H = 7,5$	
- Äthylalkohol q.s.p.	100 g

30 g dieses Gemischs gibt man in einen Sprühbehälter mit 40 g F_{11} und 30 g F_{12} .

In diesem Beispiel kann das nach Beispiel 16 hergestellte Polymerisat vorteilhaft durch die gleiche Menge des Polymerisats von Beispiel 12 oder 19 ersetzt werden.

Beispiel E

Man stellt nach der Erfindung eine Wasserwellenlotion durch Mischen der nachfolgenden Bestandteile her:

- Polymerisat, hergestellt nach Beispiel 19	2 g
- 2-Amino-2-methyl-1-propanol, $p_H = 7$	
- Äthylalkohol	45 g
- Wasser q.s.p.	100 g

Diese Lotion liefert, auf den Haaren aufgetragen, einen nicht klebenden Film, der nicht stäubt und der Frisur einen ausgezeichneten Halt bietet.

In diesem Beispiel kann man vorteilhafterweise das nach Beispiel 1 hergestellte Polymerisat durch die gleiche Menge eines der Polymerisate nach den Beispielen 22 und 23 ersetzen.

Beispiel F

Man stellt nach der Erfindung eine Wasserwellenlotion her, wozu man die nachfolgenden Bestandteile mischt:

- Polymerisat, hergestellt nach Beispiel 12	1,5 g
- 2-Amino-2-methyl-1,3-propandiol, $p_H = 7$	
- Isopropylalkohol	30 g
- Wasser q.s.p.	100 g

In diesem Beispiel kann das nach Beispiel 12 hergestellte

Polymerisat vorteilhaft durch die gleiche Menge eines der Polymerisate nach den Beispielen 4, 5, 14, 21 und 25 ersetzt werden.

Beispiel G

Man stellt nach der Erfindung eine Wasserwellenlotion durch Mischen der nachfolgenden Bestandteile her:

- Polymerisat, hergestellt nach Beispiel 24	3,5 g
- 2-Amino-2-methylpropanol , $p_H = 7,2$	
- Äthylalkohol	40 g
- Wasser q.s.p.	100 g

Diese Lotion verleiht, in der üblichen Weise aufgetragen, den Haaren eine ausgezeichnete Festigkeit gegenüber Wittringseinflüssen.

Beispiel H

Man stellt nach der Erfindung eine Wasserwellenlotion dadurch her, daß man die folgenden Bestandteile mischt:

- Polymerisat, hergestellt nach Beispiel 3	2 g
- Parfüm	0,1 g
- Äthylalkohol	45 g
- Wasser q.s.p.	100 g

Man erhält auf diese Weise eine ausgezeichnete Wasserwellenlotion, die dem Haar einen sehr guten Halt verleiht.

In diesem Beispiel kann das nach Beispiel 3 hergestellte Mischpolymerisat durch die gleiche Menge des nach Beispiel 21 hergestellten Polymerisats ersetzt werden.

Beispiel I

Man stellt nach der Erfindung eine Wasserwellenlotion her, wozu man die folgenden Bestandteile mischt:

- Polymerisat, hergestellt nach Beispiel 2	1,5 g
- 2-Amino-2-methyl-1,3-propandiol, $p_H = 7$	
- Isopropylalkohol	35 g
- Parfüm	0,1 g
- Wasser q.s.p.	100 g

Diese Lotion liefert, in der herkömmlichen Weise aufgetragen, nach Trocknen der Haare über Rollen von 15 bis 30 mm eine ausgezeichnete Ondulation, die einen guten Halt gegenüber Witterungseinflüssen hat.

In diesem Beispiel kann man das nach Beispiel 2 hergestellte Polymerisat vorteilhaft durch die gleiche Menge des Polymerisats nach den Beispielen 5, 11, 13 bis 15 und 20 ersetzen.

Beispiel J

Man stellt nach der Erfindung eine Wasserwellenlotion durch Mischen der nachfolgenden Bestandteile her:

- Polymerisat, hergestellt nach Beispiel 6	2,2 g
- 2-Amino-2-methylpropanol, $p_H = 7,3$	

- Äthylalkohol	60 g
- Parfüm	0,2 g
- Wasser q.s.p.	100 g

Diese Lotion liefert ausgezeichnete Wasserwellen, wobei die Haare glänzend sind, biegsam und scheinbeweglich bleiben.

Es ist in gleicher Weise ein ausgezeichnetes Halten der Haarlocken selbst bei sehr großer Luftfeuchtigkeit festzustellen.

In diesem Beispiel kann das nach Beispiel 6 hergestellte Polymerisat vorteilhaft durch die selbe Menge eines Polymerisats nach den Beispielen 7 bis 10, 12 und 16 bis 19 ersetzt werden.

- Patentansprüche-

-33-

309882/1111

P a t e n t a n s p r ü c h e :

1. Kosmetische Zubereitungen gekennzeichnet durch den Gehalt eines geeigneten kosmetischen Trägers und wenigstens eines gepropften und vernetzten Mischpolymerisats aus der Mischpolymerisation von

- a) wenigstens einem nicht ionischen Monomeren,
- b) wenigstens einem ionischen Monomeren oder N-Vinylpyrrolidon,
- c) Polyäthylenglycol und
- d) einem Vernetzungsmittel, nämlich Äthylenglycoldimethacrylat, o-, m- und p-Diallylphthalaten, Divinylbenzolen, Tetraallyloxyäthan und/oder Polyallylsaccharosen mit 2 bis 5 Allylgruppen pro Mol Saccharose.

2. Zubereitung gemäß Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, daß das nicht ionische Monomere Vinylacetat, Vinylstearat, Vinyllaurat, Vinylpropionat, Allylstearat, Allyllaurat, Diäthylmaleat, Allylacetat, Methylmethacrylat, Cetylvinyläther, Stearylvinyläther und/oder Hexen-1 ist.

3. Zubereitung gemäß Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, daß das ionische Monomer Crotonsäure, Allyloxyessigsäure, Vinylsägsäure, Maleinsäure, Acrylsäure und/oder Methacrylsäure ist.

4. Zubereitung gemäß Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, daß das Polyäthylenglycol ein Molekulargewicht zwischen 200 und mehreren Millionen und vorzugsweise zwischen 300 und 30 000 hat.

5. Zubereitung gemäß einem der vorausgehenden Ansprüche dadurch gekennzeichnet, daß man das gepfropfte und vernetzte Mischpolymerisat erhalten hat durch die Mischpolymerisation von

- a) 5 bis 85 Gew.% wenigstens einem nicht ionischen Monomeren,
- b) 3 bis 80 Gew.% wenigstens einem ionischen Monomeren oder N-Vinylpyrrolidon,
- c) 2 bis 50 Gew.%, aber vorzugsweise 5 bis 30 Gew.% Polyäthylenglycol und
- d) 0,01 bis 8 Gew.% Vernetzungsmittel, wobei der Prozentsatz Vernetzungsmittel bezogen ist auf das Gesamtgewicht a) + b) + c)

6. Zubereitung gemäß einem der vorausgehenden Ansprüche dadurch gekennzeichnet, daß das gepfropfte und vernetzte Mischpolymerisat ein Molekulargewicht zwischen 10 000 und 1 000 000 und vorzugsweise zwischen 15 000 und 500 000 aufweist.

7. Kosmetische Zubereitung gemäß einem der vorausgehenden Ansprüche dadurch gekennzeichnet,

daß die gepropften und vernetzten Mischpolymerivate, soweit sie freie Carbonsäurefunktionen aufweisen, mit Hilfe einer organischen oder Mineralbase in einem Verhältnis zwischen 50 bis 100, der einer stöchiometrischen Neutralisation entsprechenden Menge neutralisiert sind.

8. Kosmetische Zubereitung gemäß Anspruch 7 dadurch gekennzeichnet, daß die organische oder Mineralbase Ammoniak, Monoäthanolamin, Diäthanolamin, Triäthanolamin, Isopropanolamine, Morphin, 2-Amino-2-methyl-1-propanol und/oder 2-Amino-2-methyl-1,3-propandiol ist.

9. Zubereitung gemäß einem der vorausgehenden Ansprüche dadurch gekennzeichnet, daß sie 0,4 bis 5 Gew.% gepropftes und vernetztes Mischpolymerisat in wäßrig oder wäßrig-alkoholischer Lösung enthält und daß sie eine Wasserwellenlotion darstellt.

10. Zubereitung gemäß Anspruch 9 dadurch gekennzeichnet, daß die wäßrig-alkoholische Lösung 5 bis 70% aliphatischen Alkohol, wie Äthanol oder Isopropanol, enthält.

11. Zubereitung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8 dadurch gekennzeichnet, daß sie 0,5 bis 4 Gew.% gepropftes und vernetztes Mischpolymerisat in Lösung

in einem Gemisch aus 1/4 bis 1/3 wasserfreiem aliphatischem Alkohol, wie Äthanol oder Isopropanol, und 3/4 bis 2/3 eines unter Druck verflüssigten Treibgases, in einem Aerosolbehälter enthält und daß sie einen Haarlack darstellt.

12. Zubereitung gemäß Anspruch 11 durch gekennzeichnet, daß das Treibgas Trichlorfluormethan, und/oder Dichlordinfluormethan ist.

13. Zubereitung gemäß einem der vorausgehenden Ansprüche durch gekennzeichnet, daß sie weiterhin andere kosmetische Hilfsmittel, wie Weichmacher, Parfüme oder Farbstoffe enthält.

14. Gepropftes und vernetztes Mischpolymerisat durch gekennzeichnet, daß es erhältlich ist durch die Mischpolymerisation von

- a) 5 bis 85 Gew.% wenigstens einem nicht ionischen Monomeren, wie Vinylacetat, Vinylstearat, Vinylaurat, Vinylpropionat, Allylstearat, Allyllaurat, Diäthylmaleat, Allylaceat, Methylmethacrylat, Cetylvinyläther, Stearylvinyläther und/oder Hexen-1,
- b) 3 bis 80 Gew.% wenigstens einem ionischen Monomeren, nämlich Crotonsäure, Allyloxyessigsäure, Vinylsäure, Maleinsäure, Acrylsäure und/oder Methacrylsäure oder N-Vinylpyrrolidon,

c) 2 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 30 Gew.-% Polyäthylen-glycol und

d) 0,01 bis 8 Gew.-% Vernetzungsmittel, nämlich Äthylenglycol-dimethacrylat, Diallylphthalaten, Divinylbenzolen, Tetra-allyloxäthan und/oder Polyallylsaccharosen mit 2 bis 5 Allylgruppen pro Mol Saccharose, wobei der Prozentsatz des Vernetzungsmittels im Verhältnis zum Gesamtgewicht von a) + b) + c) angegeben ist.

15. Mischpolymerisat gemäß Anspruch 14 dadurch gekennzeichnet, daß das Polyäthylenglycol ein Molekulargewicht zwischen 300 und 30 000 hat.

16. Mischpolymerisat gemäß einem der Ansprüche 14 und 15 dadurch gekennzeichnet, daß sein Molekulargewicht zwischen 10 000 und 1 000 000 und vorzugsweise zwischen 15 000 und 500 000 liegt.

17. Verfahren zur Herstellung von gepropften und vernetzten Mischpolymerisaten gemäß einem der Ansprüche 14 bis 16 dadurch gekennzeichnet, daß man entweder durch Mischpolymerisation in Masse oder Suspensionspolymerisation in einem Lösungsmittel, wenigstens ein nicht ionisches Monomeres, wenigstens ein ionisches Monomeres oder N-Vinylpyrrolidon, Polyäthylenglycol und ein Vernetzungsmittel in Gegenwart eines Polymerisationskatalysators in einem Verhält-

nis von 0,2 bis 15%, vorzugsweise 0,5 bis 12 Gew.%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Reaktionspartner, mischpolymerisiert.

18. Zubereitungen, Mischpolymerivate und Verfahren, wie in den Beispielen beschrieben.

309882/1111

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.